

54

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-204426

(43)Date of publication of application : 04.08.1998

(51)Int.Cl.

C09K 11/06

(21)Application number : 09-009350

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 22.01.1997

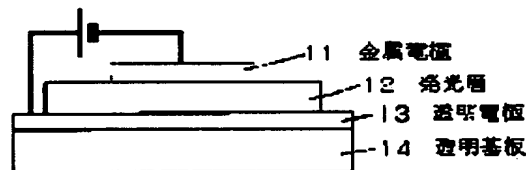
(72)Inventor : SUGIURA HISANORI  
TAKIMOTO AKIO

## (54) ORGANIC THIN FILM LUMINESCENT ELEMENT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic thin film luminescent element having high color purity and excellent luminescent efficiency.

SOLUTION: This organic thin film luminescent element has a metal electrode 11 to be a cathode, a luminescent layer 12 and a transparent electrode 13 on a transparent substrate 14 from upper side in turn and the luminescent layer 12 is composed of an electroconductive polymer having a rare earth complex in a side chain. When direct current voltage is applied to the luminescent element in the direction exhibited in the figure, an electron hole from the transparent electrode 13 and an electron from the metal electrode 11 are respectively injected into the luminescent layer 12, then the electron is rebound with the electron hole in the luminescent layer 12, thus a luminescence from the rare earth in the complex can be obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-204426

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 9 K 11/06

識別記号

F I

C 0 9 K 11/06

Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-9350

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月22日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 杉浦 久則

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 滝本 昭雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

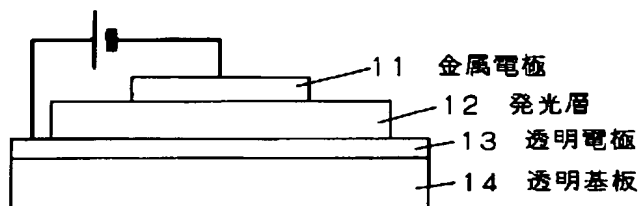
(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54) 【発明の名称】 有機薄膜発光素子

(57) 【要約】

【課題】 色純度が高く、かつ発光効率の良い有機薄膜発光素子を提供すること。

【解決手段】 透明基板14上に上方から、陰極となる金属電極11、発光層12、陽極となる透明電極13を順に備え、発光層12が、側鎖に希土類錯体を有する導電性高分子から構成される有機薄膜発光素子に、図に示す方向に直流電圧を印加すると、透明電極13から正孔が、金属電極11から電子がそれぞれ発光層12に注入され、発光層12中で電子と正孔が再結合し、錯体中の希土類からの発光が得られる。



# 【特許請求の範囲】

【請求項 1】基板上に、上方から、陰極、発光層、陽極を順に備えた発光素子であって、前記発光層が、側鎖に希土類錯体を有する導電性高分子からなることを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項 2】基板上に、上方から、陰極、電子輸送層、発光層、陽極を順に備えた発光素子であって、前記発光層が、側鎖に希土類錯体を有する導電性高分子からなることを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項 3】基板上に、上方から、陰極、発光層、陽極を順に備えた発光素子であって、前記発光層が希土類錯体が混合された導電性高分子であることを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項 4】基板上に、上方から、陰極、発光層、陽極を順に備えた発光素子であって、前記発光層が希土類錯体と電子輸送材料が混合された正孔輸送性の導電性高分子であることを特徴とする有機薄膜発光素子。

# 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平面光源や平板状ディスプレイ等に使用される有機薄膜発光素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】EL素子は、自発光のため視認性が高く、また、薄型化が可能のため、平板状ディスプレイ等の表示素子として注目を集めている。中でも、有機化合物を発光体とするEL素子は、無機EL素子と比較して、大面積化が容易なこと、適当な色素を選ぶことにより、所望の発光色を容易に得られること等の特徴を有し、活発に研究がなされている。有機発光体を用いたEL素子としては、例えば厚さ1 $\mu$ m以下のアントラセン蒸着膜に30Vの電圧を印加することにより、青色発光が得られている(Thin Solid Films, 94(1982)171)。しかし、この素子は高電圧を印加しても十分な輝度が得られず、さらに発光効率を向上する必要がある。

【0003】これに対して、Tangらは正孔輸送層と電子輸送性の発光層を積層することにより、発光効率の向上を図り、10V以下の印加電圧で、1000cd/m<sup>2</sup>の輝度を実現した(「アプライド フィジックス レター 第51巻 1987年」(Appl. Phys. Lett., 51(1987)913))。

【0004】さらに、正孔輸送層と電子輸送層で発光層を挟み込んだ3層構造の素子(「ジェイピーエヌ ジェイ エーピーピーエル フィジックス 第27巻 1988年(Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988) L269)や、発光層にドーピングされた色素からの発光を得る素子(「ジェイ エーピーピーエル フィジックス 第65巻 1989年」(J. Appl. Phys., 65(1989)3610))が報告されている。

【0005】従来の代表的な有機薄膜EL素子の構成を図5に示す。図5において、51はマグネシウムと銀の

混合物からなる金属電極、52は、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(以下、ALQと略す)からなる有機発光層、53はN, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアニロビフェニルからなる正孔輸送層、54はITOからなる透明電極、55はガラス基板である。ここで、有機発光層52、正孔輸送層53は、真空蒸着法により成膜される。上記の素子の電極51と透明電極54間に、図に示した方向に10Vの直流電圧を印加すると緑色に発光し、約1000cd/m<sup>2</sup>の輝度が得られる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来の発光素子は、有機色素からの発光を利用していることから、一般にその発光スペクトルは非常にブロードなものである。例えば、上記素子において、ALQからの発光スペクトルは520nmを中心として480nmから620nmにまで広がっている。フルカラーディスプレイに応用するには、赤、緑、青の三原色の色純度の高いものを使用する必要があり、従来のようなブロードな発光スペクトルを示す素子の場合、カラーフィルター等を用いなければならないため、効率が低下してしまうという問題があった。

【0007】これに対して、希土類金属の有機錯体を用いた発光素子が提案されている(例えば、特開平3-82174号公報)。古くからCRT等の蛍光体や無機EL素子のドーパントとして知られている希土類金属イオンは、発光スペクトルの幅が狭いため、これを発光層に導入すれば非常に色純度の良い素子が得られる。

【0008】しかしながら、これらの素子は、希土類錯体のキャリア輸送性が低く、電流が流れにくいという問題がある。

【0009】本発明は上記課題を解決するもので、色純度が高く、かつ発光効率の良い有機薄膜発光素子を提供することを目的とするものである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明は、基板上に上方から、陰極、発光層、陽極を順に備えた発光素子あるいは基板上に上方から、陰極、電子輸送層、発光層、陽極を順に備えた発光素子において、前記発光層が、側鎖に希土類錯体を有する導電性高分子からなる構成、あるいは基板上に上方から、陰極、発光層、陽極を順に備えた発光素子において、前記発光層が希土類錯体が混合された導電性高分子あるいは希土類錯体と電子輸送性材料が混合された正孔輸送性の導電性高分子からなる構成である。

## 【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

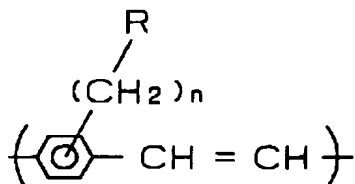
【0012】(実施の形態1)図1は、本発明に係る有機薄膜発光素子の第1の実施の形態の概略構成を示す図である。図1において、11は金属電極、12は、側鎖

- に希土類錯体を有する導電性高分子からなる発光層、13は透明電極、14は透明基板である。

【0013】発光層12は例えば(化1)～(化7)に示すような繰り返し単位を有する高分子からなる。ここで、Rは希土類錯体を表す。

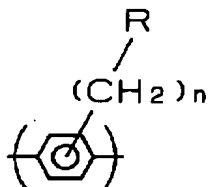
【0014】

【化1】



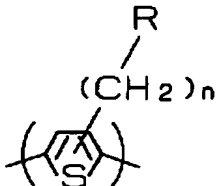
【0015】

【化2】



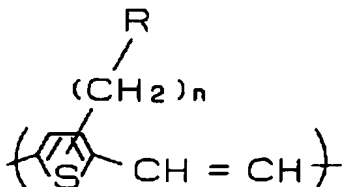
【0016】

【化3】



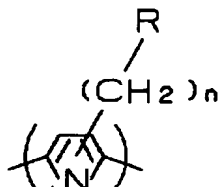
【0017】

【化4】



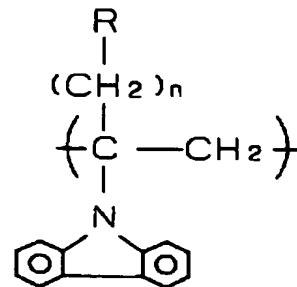
【0018】

【化5】



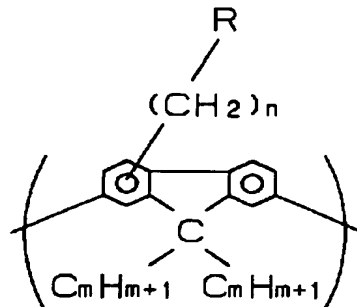
【0019】

【化6】



【0020】

【化7】



【0021】希土類金属は何れの元素を用いても良いが、中でもセリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、プロメチウム(Pm)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イットルウビウム(Yb)が望ましい。

【0022】一方、配位子としては何を用いても良いが、中でもアセチルアセトナト等のβ-ジケトン系、ピピリジン等のポリピリジン系、クラウンエーテル系等が望ましい。

【0023】発光層12の膜厚は、特に限定しないが、5～500nmが望ましい。また、発光層12は真空蒸着法、塗布法などの各種成膜法で形成される。

【0024】金属電極11は、発光層12への電子注入効率の良い材料を用いる。好ましくは、アルミニウム(Al)、インジウム(In)、マグネシウム(Mg)、リチウム(Li)、カルシウム(Ca)、マグネシウム-銀合金(Mg-Ag)、アルミニウム-リチウム合金(Al-Li)、アルミニウム-インジウム合金(Al-In)等の仕事関数の小さい金属を用いる。金属電極11の膜厚は、特に限定しないが、50～1000nmが望ましい。

【0025】透明電極13は、発光層12への正孔注入効率の良い材料を用いる。例えば、インジウム-スズ酸化膜(ITO)、スズ酸化膜(SnO2)等が挙げられる。透明電極13の膜厚は、特に限定しないが、10～500nmが望ましい。また、金属電極11及び透明電極13は、真空蒸着法、スパッタ法等の各種成膜法で形

成される。

【0026】透明基板14は、特に限定しないが、ガラス、あるいはポリエチレンテレフタレート（PET）等の透明高分子材料等を用いる。

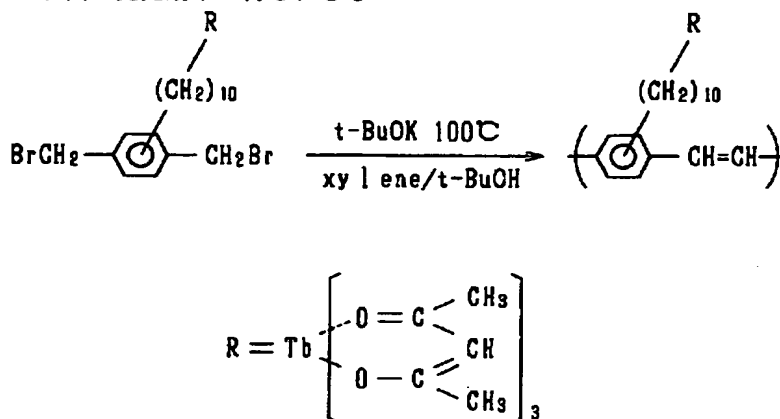
【0027】この発光素子に、図に示す方向に直流電圧を印加すると、透明電極13から正孔が、金属電極11から電子がそれぞれ発光層12に注入される。そして、発光層12中で電子と正孔が再結合し、錯体R中の希土類からの発光が得られる。発光層12に用いられる高分子（化1）～（化7）において、希土類錯体Rとこれに結合するアルキル基を除く主鎖の部分は、一般に導電性高分子として知られており、発光層のキャリア輸送性の向上に寄与する。これにより、希土類錯体のみを発光層として用いた場合と比べて、高い発光効率を得られるも

のである。

【0028】以下、さらに詳しく実施の形態について説明する。ガラス基板上にITO膜をスパッタ法により、レート0.02～0.1nm/secで膜厚200nm形成する。この基板上に、（化1）においてR1がテルビウムのアセチルアセトナト錯体であり、アルキル鎖（CH<sub>2</sub>）<sub>n</sub>のnが10である高分子をクロロホルムに溶かし、スピコート法によって膜厚100nmの発光層を形成する。ここで、発光材料（化1）は、（化8）に示すように脱ハロゲン化水素法により重合したものである。

【0029】

【化8】



【0030】この上に、抵抗加熱蒸着法により、レート0.5～1.0nm/secで、Al電極を膜厚100nm形成する。蒸着はメタルマスクを用いて行い、Al電極の面積は0.1cm<sup>2</sup>とする。こうして、図1に示す本発明の発光素子を得る。

【0031】この素子に10Vの直流電圧を印加したところ、明るい発光が観測された。また、発光色については、テルビウムからの、スペクトル幅が狭く、色純度のよい緑色が得られた。

【0032】（実施の形態2）図2は、本発明に係る有機薄膜発光素子の第2の実施の形態の概略構成を示す図である。図2において、21は金属電極、22は側鎖に希土類錯体を有する導電性高分子からなる発光層、23は透明電極、24は透明基板、25は電子輸送層である。

【0033】上記実施の形態1と異なる点は、金属電極21と発光層22の間に電子輸送層25が挿入されている点である。電子輸送層としては、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレンテトラカルボン酸誘導体、ALQなどの有機化合物およびこれらを高分子に分散したものあるいはこれらを側鎖に有する高分子、アモルファスシリコンなどの無機半導体を用いることができる。もちろんこれら以外の電子輸送材料も使用可能である。電子輸送層

25の膜厚は特に限定しないが、5～500nmが望ましい。また、電子輸送層25は真空蒸着法、塗布法、CVD法などの各種成膜法で形成される。

【0034】電子輸送層25以外の構成については、実施の形態1と同様である。この素子に、図に示す方向に直流電圧を印加すると、透明電極23から正孔が発光層22に注入され、金属電極21から電子が電子輸送層25に注入される。電子輸送層25を通過してきた電子は、発光層22に注入されるが、発光層22を通過してきた正孔は電子輸送層25には注入されず、これらの界面でブロックされる。従って、界面付近で集中的に電子と正孔の再結合が起こるため、実施の形態1と比べてさらに高い発光効率を得られる。

【0035】（実施の形態3）図3は、本発明に係る有機薄膜発光素子の第3の実施の形態の概略構成を示す図である。図3において、31は金属電極、32は希土類錯体35が混合された導電性高分子からなる発光層、33は透明電極、34は透明基板である。

【0036】発光層32は、実施の形態1において高分子の側鎖に用いる希土類錯体Rを導電性高分子に分散した膜である。導電性高分子としては、ポリビニルカルバゾール、ポリチオフェン、ポリパラフェニレン、ポリピロール、ポリパラフェニレンビニレン、ポリアルキルフルオレンなどを用いることができる。

【0037】これらは主に正孔輸送性の導電性高分子であるが、電子輸送性またはバイポーラーの導電性高分子も使用可能である。発光層32の膜厚は特に限定しないが、5～500nmが望ましい。また、発光層32は真空蒸着法、塗布法などの各種成膜法で形成される。希土類錯体の導電性高分子中の濃度は特に限定しないが、0.01mol%～10mol%程度が望ましい。

【0038】発光層32以外の構成については実施の形態1と同様である。この素子に、図に示す方向に直流電圧を印加すると、発光層32に分散された希土類錯体35からの発光が得られる。

【0039】（実施の形態4）図4は本発明に係る有機薄膜発光素子の第4の実施の形態の概略構成を示す図である。図4において、41は金属電極、42は希土類錯体45及び電子輸送材料46が分散された正孔輸送性の導電性高分子からなる発光層、43は透明電極、44は透明基板である。

【0040】実施の形態3と異なる点は、発光層42中に発光材料である希土類錯体45以外に電子輸送材料46が分散されている点である。電子輸送材料としては、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレンテトラカルボン酸誘導体、ALQなどの有機化合物を用いることができる。もちろんこれら以外の電子輸送材料も使用可能である。

【0041】発光層42の膜厚は特に限定しないが、5～500nmが望ましい。また、発光層42は真空蒸着法、塗布法などの各種成膜法で形成される。希土類錯体及び電子輸送材料の導電性高分子中の濃度は特に限定しないが、何れも0.01mol%～10mol%程度が望ましい。

【0042】発光層42以外の構成については実施の形態1と同様である。この素子に、図に示す方向に直流電圧を印加すると、透明電極43から正孔が、金属電極4

1から電子がそれぞれ発光層42に注入される。注入された正孔は主に正孔輸送性の導電性高分子中を流れ、電子は主に電子輸送材料46中を流れる。そして、正孔と電子が再結合する際、発光材料である希土類錯体45からの発光が得られる。実施の形態3と比較して、発光層中の電子輸送性が向上するため、さらに効率よく正孔と電子の再結合が起こり、発光効率が向上する。

【0043】

【発明の効果】以上のように、本発明の有機薄膜発光素子は、発光層を、側鎖に希土類錯体を有する導電性高分子あるいは希土類錯体が混合された導電性高分子あるいは希土類錯体と電子輸送材料が混合された正孔輸送性の導電性高分子から構成することにより、色純度が高く、かつ発光効率の良い有機薄膜発光素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態の有機薄膜発光素子の概略構成を示す図

【図2】本発明の第2の実施の形態の有機薄膜発光素子の概略構成を示す図

【図3】本発明の第3の実施の形態の有機薄膜発光素子の概略構成を示す図

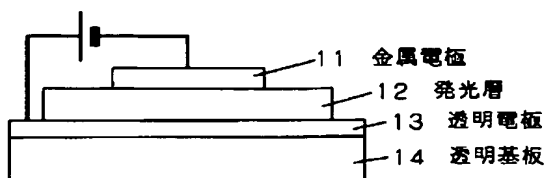
【図4】本発明の第4の実施の形態の有機薄膜発光素子の概略構成を示す図

【図5】従来の有機薄膜発光素子の概略構成を示す図

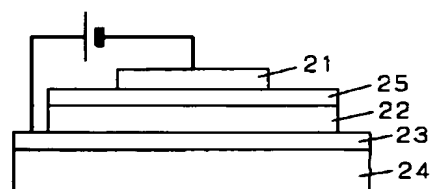
【符号の説明】

11, 21, 31, 41 金属電極  
12, 22, 32, 42 発光層  
13, 23, 33, 43 透明電極  
14, 24, 34, 44 透明基板  
25 電子輸送層  
35, 45 希土類錯体  
46 電子輸送材料

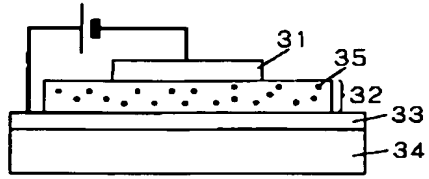
【図1】



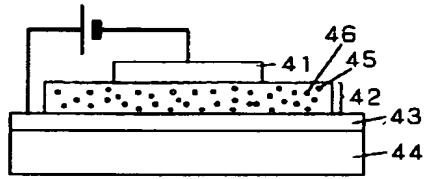
【図2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

